

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004617

International filing date: 16 March 2005 (16.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-081147
Filing date: 19 March 2004 (19.03.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 12 May 2005 (12.05.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

15.4.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 3 月 1 9 日
Date of Application:

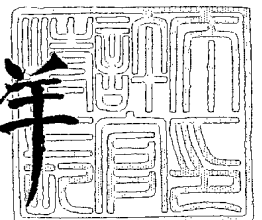
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 8 1 1 4 7
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 8 1 1 4 7]

出 願 人 新日本石油株式会社
Applicant(s): 財団法人石油産業活性化センター

2 0 0 5 年 3 月 7 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P04-145
【提出日】 平成16年 3月19日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C10M
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 栗原 功
【発明者】
 【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 新日本石油株式会社内
 【氏名】 加賀谷 峰夫
【特許出願人】
 【識別番号】 000004444
 【氏名又は名称】 新日本石油株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 590000455
 【氏名又は名称】 財団法人石油産業活性化センター
【代理人】
 【識別番号】 100081514
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 酒井 一
【選任した代理人】
 【識別番号】 100082692
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 蔵合 正博
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 007010
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0013984

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、

潤滑油基油に、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤を配合し、且つ下記要件(1)～(4)の全てを満たす物性を有することを特徴とするディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

(1)硫酸灰分0.4～2質量%、

(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2～3、

(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2～2、

(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0～4。

【請求項 2】

前記要件(1)の硫酸灰分が0.8質量%を超え1.2質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 3】

前記要件(1)の硫酸灰分が0.4～0.8質量%であることを特徴とする請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 4】

前記要件(1)の硫酸灰分が1.2質量%を超え2質量%以下であることを特徴とする請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 5】

(A)金属系清浄剤が、アルカリ土類金属サリシレート及び／又はその(過)塩基性塩であることを特徴とする請求項1に記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 6】

前記再生式DPFが、車両搭載を目的とした連続再生式DPFであることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載のディーゼルエンジン用潤滑油組成物。

【請求項 7】

燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムであって、

再生式DPFを備え、且つエンジン用潤滑油として、請求項1～5のいずれか1項記載の潤滑油組成物を有することを特徴とするディーゼルエンジンシステム。

【請求項 8】

再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステムにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、前記ディーゼルエンジンシステムの潤滑油として、請求項1～5のいずれか1項記載の潤滑油組成物を使用することを特徴とする再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ディーゼルエンジン用潤滑油組成物

【技術分野】

【0001】

本発明は、再生式DPFを備えたディーゼルエンジン用潤滑油組成物、再生式DPFの寿命が延長された再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法に関する。

【背景技術】

【0002】

環境問題を背景に、世界各国の排ガス規制は年々厳しくなっており、特にディーゼルエンジンからの排ガスについては、NO_xや粒子状物質(PM)の低減が急務となっている。これらの排ガスを低減させる目的で、高圧噴射、排ガス再循環システム(EGR)などの燃焼改善技術や、酸化触媒、ディーゼルパティキュレートフィルター(DPF)、あるいはNO_x吸蔵型還元触媒などの排ガス処理技術の開発が進められている。

DPFは排ガス中のPMをフィルターで捕集除去するものであるが、その構造については各種様々なものが開発されている。中でも、ハニカムモノリスの両端を交互に目封じしたウォールフロー構造を有するDPFにおいては、捕集したPMが蓄積することで圧力損失の増大やエンジン出力の低下、あるいは燃費の悪化を引き起こすことが問題となっている。この問題を解決するために、一定距離走行後にDPF自体を交換するか、一旦外してPMを酸化・燃焼除去する再生処理手段等が行なわれてきたが、最近になって、車両搭載を目的とし、走行中にDPFを連続再生する機能を備えた連続再生式DPFが開発されている。

なお、自動車用ディーゼル燃料としては、SO_x、NO_x及びPMの規制に応じ、硫黄分が0.2質量%から0.05質量%へと除々に低減され、ごく最近になって0.005質量%の軽油が一般的になってきた状況にある。

一方、ディーゼルエンジン用潤滑油は、潤滑油基油に各種添加剤が配合され、金属や硫黄、リン等の各種有効成分が含まれており、例えば、特許文献1～6には、DPFのPM蓄積を減らすために金属分を低減した低灰分のディーゼルエンジン用潤滑油が提案されている。

【特許文献1】 特開平6-49476号公報

【特許文献2】 特開平7-10273号公報

【特許文献3】 特開平8-48989号公報

【特許文献4】 特開2000-119680号公報

【特許文献5】 特開2000-256690号公報

【特許文献6】 特開平3-62893号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

従来提案されている低灰分のディーゼルエンジン用潤滑油は、DPFの灰分堆積量を低減するには効果的である。しかし、単純に低灰化してもDPF内への灰分の固着を抑制することはできないことがわかってきた。この固着灰分はDPFの再生処理過程においてエアブローによる逆洗洗浄を行ったとしても容易に除去できず、特に連続再生式DPFにおいては固着灰分がDPFの寿命に大きな影響を及ぼす。そのため、固着灰分の生成をコントロールすることが重要であるが、その詳細についてはこれまで十分に検討されておらず、ましてや再生式DPFを装着したディーゼルエンジンに対し、燃料と潤滑油の影響を実際に評価し、最適化された報告はほとんどされていない。

【0004】

本発明の課題は、潤滑油における灰分量を単純に低減してDPFに蓄積する粒子状物質の絶対量を低減するのではなく、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制することで、当該DPFの寿命を延長することができる、再生式DPFを備えたディーゼルエ

ンジン用潤滑油組成物、再生式DPFの寿命が延長された再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法を提供することである。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討した結果、特定の構成成分の比率を特定範囲に規定した潤滑油組成物が、再生式DPFを備えたディーゼルエンジンにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用した場合に、該DPFへの固着成分の蓄積をより顕著に抑制できることを見出し、本発明を完成するに至った。ここで、硫黄分10質量ppmを超えるディーゼル燃料を使用した場合には、このような顕著な効果は見られない。

すなわち、本発明によれば、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用の潤滑油組成物であって、潤滑油基油に、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤を配合し、且つ下記要件(1)～(4)の全てを満たす物性を有することを特徴とするディーゼルエンジン用潤滑油組成物が提供される。

(1)硫酸灰分0.4～2質量%、(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2～3、(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2～2、(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0～4。

また本発明によれば、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムであって、再生式DPFを備え、且つエンジン用潤滑油として、前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を有することを特徴とするディーゼルエンジンシステムが提供される。

更に本発明によれば、再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステムにおいて、燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、前記ディーゼルエンジンシステムの潤滑油として、前記ディーゼルエンジン用潤滑油組成物を使用することを特徴とする再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含み、且つ特定の物性を有するので、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンにおいて、再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制し、当該DPFの寿命を延長することができる。従って、再生式DPF、特に連続再生式DPFを装着したディーゼルエンジンシステムにおいて、再生式DPFへの固着成分蓄積を抑制し、該DPFの寿命が延長された該システムや該DPFへの固着成分蓄積抑制方法として極めて有用である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

以下本発明を更に詳細に説明する。

本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物(以下、単に潤滑油組成物あるいは組成物ということもある)に用いる潤滑油基油は、特に制限はなく、通常の潤滑油に使用される鉱油系基油及び／又は合成系基油が使用できる。

鉱油系基油としては、具体的には、原油を常圧蒸留して得られる常圧残油を減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製等の処理を1つ以上行って精製したもの、あるいはワックス異性化鉱油、GTL WAX(ガストウリキッドワックス)を異性化する手法で製造される潤滑油基油等が例示できる。

【0008】

鉱油系基油中の硫黄分は、本発明の規定を満たす限り特に制限はなく、通常1質量%以下、好ましくは0.2質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以下、さらに好ましくは0.05質量%以下である。

鉱油系基油としては、硫黄分 0.001 質量% 以下の鉱油系基油を主要量、通常 70 質量% 以上、更には 80 質量% 以上、特に 90 質量% 以上含有させ、あるいは単独で使用する事が望ましい。鉱油系基油の硫黄分を低減することで、DPF への固着成分の生成を抑制し易くなる。

鉱油系基油において全芳香族含有量は、特に制限はなく、通常 50 質量% 以下、好ましくは 15 質量% 以下、より好ましくは 10 質量% 以下、さらに好ましくは 8 質量% 以下であり、0 質量% 程度のものも好ましく使用できるが、添加剤の溶解性やスラッジ溶解性の点で通常 1 質量% 以上、好ましくは 2 質量% 以上、より好ましくは 3 質量% 以上、特に好ましくは 5 質量% 以上である。上記基油の全芳香族含有量を 15 質量% 以下とすることでより酸化安定性に優れた組成物を得ることができる。

ここで全芳香族含有量とは、ASTM D2549 に準拠して測定した芳香族留分 (aromatic fraction) 含有量を意味する。通常この芳香族留分には、アルキルベンゼン、アルキルナフタレンの他、アントラセン、フェナントレン、及びこれらのアルキル化物、ベンゼン環が四環以上縮合した化合物、又はピリジン類、キノリン類、フェノール類、ナフトール類等のヘテロ芳香族を有する化合物等が含まれる。

【0009】

合成系基油としては、具体的には、ポリブテン又はその水素化物；1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ α -オレフィン又はその水素化物；ジトリデシルグルタレート、ジ-2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、又はジ-2-エチルヘキシルセバケート等のジエステル；ネオペンチルグリコールエステル、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール-2-エチルヘキサノエート、又はペンタエリスリトールペラルゴネート等のポリオールエステル；アルキルナフタレン、アルキルベンゼン、又は芳香族エステル等の芳香族系合成油又はこれら 2 種以上の混合物等が例示できる。

【0010】

本発明に用いる潤滑油基油としては、上記鉱油系基油、上記合成系基油又はこれらの中から選ばれる 2 種以上の任意混合物等が使用できる。例えば、1 種以上の鉱油系基油、1 種以上の合成系基油、1 種以上の鉱油系基油と 1 種以上の合成系基油との混合油等を挙げることができる。

【0011】

本発明に用いる潤滑油基油の動粘度は特に制限はないが、その 100℃ での動粘度は、 $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が好ましく、 $4\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下がより好ましくは、 $5\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が特に好ましく、 $6\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上 $7\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下が最も好ましい。前記動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ を越える場合は、低温粘度特性が悪化し、一方、その動粘度が $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満の場合は、潤滑箇所での油膜形成が不十分であるため潤滑性に劣り、また潤滑油基油の蒸発損失が大きくなるためそれぞれ好ましくない。

【0012】

潤滑油基油の蒸発損失量としては、NOACK 蒸発量で 20 質量% 以下が好ましく、16 質量% 以下がさらに好ましく、10 質量% 以下が特に好ましい。潤滑油基油の NOACK 蒸発量が 20 質量% を超える場合、潤滑油の蒸発損失が大きだけでなく、組成物中の硫黄化合物やリン化合物、あるいは金属分が潤滑油基油とともに DPF へ堆積する恐れがあり、固着成分の生成への悪影響が懸念されるため好ましくない。ここで NOACK 蒸発量とは、CECL-40-T-87 に準拠して測定したものである。

潤滑油基油の粘度指数は特に制限はないが、低温から高温まで優れた粘度特性が得られるようにその値は、通常 80 以上、好ましくは 100 以上、更に好ましくは 120 以上、特に好ましくは 130 以上である。その粘度指数が 80 未満である場合、低温粘度特性が悪化するため好ましくない。

【0013】

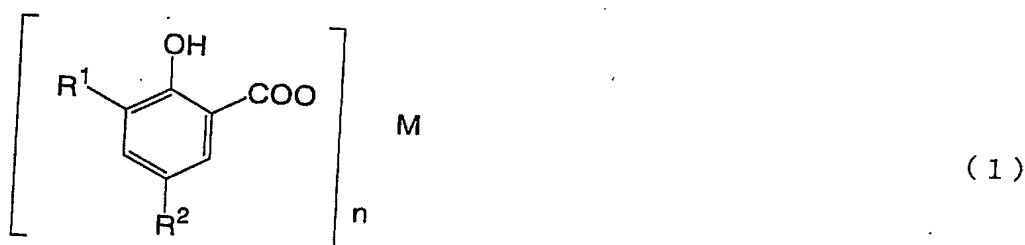
本発明の組成物に用いる (A) 成分は、金属系清浄剤である。(A) 成分としては、アルカ

リ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリシレート等の金属系清浄剤が挙げられる。

前記(A)成分としては、アルカリ金属又はアルカリ土類金属スルホネート系清浄剤及び／又はアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系清浄剤の使用が好ましく、アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート系清浄剤の使用がより好ましい。特に、式(1)で表わされる化合物から選ばれる少なくとも1種を、通常55モル%以上、好ましくは60モル%以上含有するアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレート及び／又はその(過)塩基性塩の使用が、潤滑油基油への溶解性、貯蔵安定性に優れる点で特に望ましい。

【0014】

【化1】



式(1)中、 R^1 は炭素数1～40のアルキル基、 R^2 は水素原子又は炭素数1～40のアルキル基、Mはナトリウム、カリウム、マグネシウム、バリウム、カルシウム等のアルカリ金属又はアルカリ土類金属を示し、特にマグネシウム及び／又はカルシウムが好ましい。また、nは金属Mの価数により1又は2を示す。

【0015】

上記炭素数1～40のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられ、これらは直鎖状であっても分枝状であっても良い。

上記炭素数1～40のアルキル基において、特に炭素数10～40のアルキル基に関しては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等の重合体又は共重合体から誘導される炭素数10～40の第2級アルキル基、特にエチレン重合体から誘導される炭素数10～40の第2級アルキル基が好ましく、炭素数14～18の第2級アルキル基が特に好ましい。

【0016】

(A)成分において、前記アルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートとしては、溶解性及び貯蔵安定性に優れる点で、前記式(1)における R^1 が炭素数10～19の第2級アルキル基、 R^2 が水素原子である化合物(A-1)と、 R^1 及び R^2 が炭素数10～19の第2級アルキル基である化合物(A-2)との合計が55mol%以上、好ましくは60mol%以上含むアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートが好ましく、更に低温流動性に優れる点から、モノアルキルサリシレートを主体、例えば85mol%以上、好ましくは90mol%以上とするアルカリ金属又はアルカリ土類金属サリシレートが望ましい。

前記化合物(A-1)及び(A-2)の構成比は、化合物(A-1)が通常40mol%以上、好ましくは50mol%以上であり、化合物(A-2)が通常15mol%以下、好ましくは10mol%以下である。また、化合物(A-1)に対する化合物(A-2)のモル比((A-2)/(A-1))は、特に制限はないが、低温流動性により優れる点で好ましくは0.3以下、より好ましくは0.2以下である。

【0017】

(A)成分としては、炭酸カルシウム及び／又はホウ酸カルシウム等の(過)塩基性塩を含

む過塩基性金属系清浄剤の使用が好ましい。その塩基価は、通常 150～500 mg KOH/g であるが、サリシレート系清浄剤を使用する場合の塩基価は、好ましくは 150～400 mg KOH/g、より好ましくは 150～200 mg KOH/g であり、スルホネート系清浄剤又はフェネート系清浄剤を使用する場合の塩基価は、好ましくは 200～500 mg KOH/g、より好ましくは 250～400 mg KOH/g である。ここで塩基価とは、JIS K 2501「石油製品及び潤滑油—中和価試験法」の 7. に準拠して測定される過塩素酸法による塩基価を意味する。

【0018】

本発明の組成物において(A)成分の含有量は、組成物の硫酸灰分、M/P比、B/M比及びS/M比が後述する本発明で規定する範囲内となる限り特に制限はないが、組成物全量基準で、アルカリ金属又はアルカリ土類金属量として、通常 0.01 質量%以上 0.5 質量%以下、好ましくは 0.05 質量%以上 0.3 質量%以下、特に好ましくは 0.15 質量%以上 0.2 質量%以下である。

【0019】

本発明に用いる(B)成分は、無灰分散剤である。(B)成分としては、例えば、炭素数 40～400、好ましくは 60～350 の直鎖若しくは分枝状のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも 1 個有する含窒素化合物又はその誘導体、具体的には、コハク酸イミド、ベンジルアミン、ポリアミン等、及びそれらのホウ素、リン、硫黄、有機酸等で変性された誘導体等が挙げられる。使用に際してはこれらの中から任意に選ばれる 1 種又は 2 種以上を配合することができる。

前記アルキル基又はアルケニル基の炭素数が 40 未満の場合は(B)成分の潤滑油基油に対する溶解性が低下し、一方、炭素数が 400 を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化するため、それぞれ好ましくない。このアルキル基又はアルケニル基は、直鎖状でも分枝状でもよいが、好ましくは、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

【0020】

(B)成分としては、ホウ素含有無灰分散剤を含有させることができ、ホウ素含有無灰分散剤としては、例えば、ホウ素含有ポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドが望ましい。ここで、ポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドには、モノタイプ及びビスタイプがあるが、これらはいずれも使用可能であるが、ビスタイプのポリ(イソ)ブテニルコハク酸イミドの使用が特に好ましい。

本発明の組成物において(B)成分の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、窒素量として、通常 0.01 質量%以上 0.4 質量%以下、好ましくは 0.02 質量%以上 0.2 質量%以下、特に好ましくは 0.02 質量%以上 0.15 質量%以下である。

本発明の組成物において(B)成分起因のホウ素量は、B/M比が後述する本発明に規定する範囲となる限り特に制限はないが、組成物全量基準で、通常 0.015 質量%以上 0.2 質量%以下、好ましくは 0.018 質量%以上 0.1 質量%未満、より好ましくは 0.04 質量%未満であり、特に好ましくは 0.03 質量%以下である。(B)成分起因のホウ素量を 0.015 質量%以上とすることで顕著な効果が得られ、0.04 質量%以上となった場合でも、さほど顕著な効果が得られるわけではなく、硫酸灰分が増加する点やコストの点を考慮すると、0.015 質量%以上 0.04 質量%未満とするのが最も望ましい。

【0021】

(B)成分には、ホウ素を含まない無灰分散剤、特にホウ素を含まないコハク酸イミド系無灰分散剤を併用することが望ましい。その含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、窒素量として好ましくは 0.01 質量%以上 0.08 質量%未満、より好ましくは 0.02 質量%以上 0.07 質量%以下である。なお、(B)成分におけるホウ素と窒素の質量比(B/N比)は特に制限はないが、通常 0.1 以上 0.5 以下、好ましくは 0.14 以上 0.3 以下、特に好ましくは 0.2 以下である。

【0022】

本発明に用いる(C)成分は、リン系摩耗防止剤であり、潤滑油に使用される公知のリン系摩耗防止剤を使用することができる。

(C)成分としては、具体的には、リン酸エステル、亜リン酸エステル、チオリン酸エステル、チオ亜リン酸エステル、これらの誘導体、これらの金属塩、アミン塩等が挙げられる。これらの中でも、モノ又はジヒドロカルビルジチオリン酸金属塩及び／又はモノ又はジヒドロカルビルリン酸金属塩が好適な例として挙げられる。

ここで、前記金属塩における金属としては、亜鉛、モリブデン、アルカリ金属、アルカリ土類金属等の金属が挙げられ、亜鉛が特に好ましい。

前記アミン塩におけるアミンとしては、炭素数1～30、好ましくは炭素数8～24の炭化水素基を有するアミン化合物が挙げられる。当該炭化水素基としては、アルキル基又はアルケニル基等が望ましく挙げられる。

前記ヒドロカルビル基としては、炭素数1～30、好ましくは炭素数3～8、より好ましくは炭素数3～6の炭化水素基を有することが望ましく、該炭化水素基としては、第1級又は第2級のアルキル基が好ましく、第2級アルキル基が特に好ましい。

【0023】

(C)成分としては、摩耗防止性に特に優れた組成物を得ることができるとともにDPFへの固着成分の生成を抑制することから、炭素数3～8のアルキル基を有するジアルキルジチオリン酸亜鉛の使用が好ましい。また、DPFへの固着成分の生成を抑制するだけでなく、低硫黄性及びロングドレイン性に優れ、かつ、低硫黄の潤滑油とすることができるため、排ガス浄化触媒に対する硫黄被毒の影響を極めて小さくすることができることから、炭素数3～8のアルキル基を有するジアルキルリン酸亜鉛の使用が特に好ましい。

【0024】

本発明の組成物において(C)成分の含有量は、特に制限はないが、組成物全量基準で、リン量として通常0.01質量%以上0.2質量%以下、好ましくは0.04質量%以上0.15質量%以下、より好ましくは0.08質量%以上0.15質量%以下、特に好ましくは0.1質量%以上0.15質量%以下である。

【0025】

本発明の潤滑油組成物は、上記(A)～(C)成分を含有するだけでなく、下記要件(1)～(4)の全てを満たす物性を有することが重要である。

(1)硫酸灰分0.4～2質量%、(2)全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2～3、(3)(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2～2、(4)(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0～4。

要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて0.8質量%を超え1.2質量%以下、好ましくは0.9質量%以上1.1質量%以下、より好ましくは1.0質量%以上1.1質量%以下とすることができる。この際、要件(2)のM/P比は、0.2～3、好ましくは1以上2.5以下、より好ましくは1.2以上2以下、特に好ましくは1.2以上1.6以下であり、要件(3)のB/M比は、0.2～2、好ましくは0.25以上1.2以下、より好ましくは0.3以上0.7以下、特に好ましくは0.3以上0.6以下であり、要件(4)のS/M比は、0～4、好ましくは0.2以上3以下、より好ましくは1以上2.2以下、特に好ましくは1.5以上2以下である。

【0026】

また、要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて0.4～0.8質量%、好ましくは0.45質量%以上0.6質量%以下、より好ましくは0.5質量%以上0.55質量%以下とすることができる。この際、要件(2)のM/P比は、0.2～3、好ましくは0.4以上2以下、より好ましくは0.6以上1.5以下、特に好ましくは0.6以上1以下であり、要件(3)のB/M比は、0.2～2、好ましくは0.5以上2.5以下、より好ましくは0.8以上1.5以下、特に好まし

くは 0.8 以上 1.2 以下であり、要件(4)の S/M 比は、0~4、好ましくは 0.5 以上 3.8 以下、より好ましくは 1.5 以上 3.8 以下、特に好ましくは 3 以上 3.8 以下である。

【0027】

更に、要件(1)の硫酸灰分は、要求される組成物の性能やディーゼルエンジン油規格等に応じて 1.2 質量%を超え 2 質量%以下、好ましくは 1.3 質量%以上 1.6 質量%以下、より好ましくは 1.4 質量%以上 1.5 質量%以下とすることができる。この際、要件(2)の M/P 比は、0.2~3、好ましくは 1.5 以上 3 以下、より好ましくは 2 以上 2.6 以下であり、要件(3)の B/M 比は、0.2~2、好ましくは 1 以下、より好ましくは 0.5 以下、特に好ましくは 0.4 以下であり、要件(4)の S/M 比は、0~4、好ましくは 0.2 以上 2 以下、より好ましくは 0.8 以上 1.5 以下である。

【0028】

本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、上記構成により再生式DPF、特に連続再生式DPFへ蓄積する固着灰分の生成を抑制し、再生処理後の差圧発生を抑制することができ、その結果、DPFの閉塞による寿命を延長することができるが、硫黄分が 10 質量ppmを大幅に超えるディーゼル燃料、例えば、硫黄分が 50 質量ppm程度以上のディーゼル燃料を使用する場合には、その効果を十分発揮することができない。従って、本発明の組成物は、硫黄分が 10 質量ppm以下、好ましくは 5 質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンに適用することが必要である。このような燃料を使用する場合にDPFへの固着成分の生成を顕著に抑制することができる。

【0029】

硫黄分が 10 質量ppm以下のディーゼル燃料としては、特に制限はないが、高度に脱硫精製された、硫黄分が 10 質量ppm以下の灯油、軽油等の鉱油系燃料の他に、飽和又は不飽和脂肪酸アルキルエステル等のいわゆるバイオディーゼル燃料やジメチルエーテル(DME)、フィッシュアートロプシュ反応等により合成されたGTL(ガストウリキッド)灯油、GTL軽油等の実質的に硫黄を含有しない燃料等が挙げられる。

【0030】

本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物には、さらに必要に応じて、潤滑油に使用可能な添加剤、例えば、酸化防止剤、摩擦調整剤、(C)成分以外の摩耗防止剤、粘度指数向上剤、腐食防止剤、防錆剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤又は着色剤等の添加剤を適宜選択して 1 種又は 2 種以上配合することができる。

酸化防止剤としては、フェノール系、アミン系等の公知の酸化防止剤を使用することができる。

摩擦調整剤としては、モリブデンジチオカーバメート、モリブデンジチオホスフェート等の有機モリブデン化合物、炭素数 6~30 のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪族エーテル、脂肪酸アミド等の無灰系摩擦調整剤等を使用することができる。

(C)成分以外の摩耗防止剤としては、例えば、硫化油脂、硫化エステル、硫化オレフィン、ポリスルフィド、ジチオカーバメート、亜鉛ジチオカーバメート等の硫黄系摩耗防止剤等を使用することができる。

粘度指数向上剤としては、例えば、重量平均分子量が 1000~1000000 のポリメタクリレート系、エチレン- α -オレフィンコポリマー系、スチレン-ジエンコポリマー系、ポリ(イソ)ブテン系等の公知の粘度指数向上剤を使用することができる。

腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、チアジアゾール系、イミダゾール系化合物等を使用することができる。

防錆剤としては、例えば、石油スルホネート、アルキルベンゼンスルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等を使用することができる。

抗乳化剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリア

ルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等を使用することができる。

金属不活性化剤としては、例えば、イミダゾリン、ピリジン誘導体、アルキルチアジアゾール、メルカプトベンゾチアジアゾール、ベンゾトリアゾール又はその誘導体、1, 3, 4-チアジアゾールポリスルフィド、1, 3, 4-チアジアゾリル-2, 5-ビスジアルキルジチオカーバメート、2-(アルキルジチオ)ベンゾイミダゾール、及び β -(0-カルポキシベンジルチオ)プロピオンニトリル等を使用することができる。

消泡剤としては、例えば、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテル等を使用することができる。

【0031】

これら任意の添加剤を本発明の潤滑油組成物に含有させる場合には、その含有量は組成物全量基準で、酸化防止剤、摩擦調整剤及び(C)成分以外の摩耗防止剤の場合、それぞれ0.01~5質量%が好ましい。粘度指数向上剤の場合は、0.1~15質量%が好ましく、腐食防止剤、防錆剤及び抗乳化剤の場合は、それぞれ0.005~5質量%が好ましい。金属不活性化剤の場合は、0.005~1質量%が好ましく、消泡剤の場合は、0.0005~1質量%が好ましい。

【0032】

本発明のディーゼルエンジンシステムは、再生式DPF、特に連続再生式DPFを備え、燃料として前記硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用し、該システム用の潤滑油組成物として、前述の本発明の潤滑油組成物を使用することで、再生式DPFへの固着成分の蓄積が抑制され、該DPFの寿命が延長されるディーゼルエンジンシステムである。システムの構成は、公知の構成に準じて適宜選択することができる。

再生式DPFには、三元触媒、酸化触媒、NO_x吸蔵型還元触媒、尿素還元型NO_x触媒等の触媒が併用されていても良い。

【0033】

本発明の再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法は、再生式DPF、特に連続再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジンシステムにおける該再生式DPFへの固着成分蓄積を抑制する方法であって、ディーゼルエンジンシステムの潤滑油として、前述の本発明の潤滑油組成物を使用することにより行なうことができ、該DPFの寿命を延長することができる。

【実施例】

【0034】

以下、本発明の内容を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら限定されない。

実施例1~7、比較例1~4

表1に示す組成のディーゼルエンジン用潤滑油組成物を調製した。なお、実施例6と比較例4の組成物は同一である。

得られた実施例1~7及び比較例1~3の各潤滑油組成物を用いて、以下の試験を行なった。

【0035】

試験には、400cc単気筒汎用ディーゼルエンジンを用い、排気部に炭化珪素製の外部再生型DPFを取り付け、2400rpm、1/2負荷、100時間の運転を行い、DPFの入り口及び出口の差圧を測定した。なお、それぞれの試験は、表1に示す各潤滑油組成物をオイルパンに入れ、燃料として、硫黄分4質量ppmのディーゼル燃料に表1の各潤滑油組成物における「その他添加剤」を除いた組成物を4質量%配合したものを使用した。

試験途中にDPFの入り口と出口の差圧が急激に立ち上がった場合には、外部再生炉にてDPFに蓄積したすすを燃焼した上で、灰分を除去せずに試験を再開する操作を繰り返す。最後の再生処理直後の差圧を結果として表1に示す。ここで、DPFに蓄積したすすには、燃料及び燃料に配合した潤滑油成分の燃焼残渣物、オイルパンから燃焼室へ混入した潤滑油成分の燃焼残渣物が含まれていた。

比較例 4 の潤滑油組成物(実施例 6 と組成が同一)の場合には、ディーゼル燃料として硫黄分 45 質量 ppm のディーゼル燃料を用いた以外は上記他の例と同様の操作を行い、試験再開直後の DPF の入り口及び出口の差圧を測定した。結果を表 1 に示す。

【0036】

尚、表中の各成分は以下のとおりである。

- 1) 潤滑油基油：水素化分解鉱油(100℃動粘度：6.5 mm²/s、硫黄含有量：0.0001 質量%以下、芳香族分 5.5 質量%、NOACK 蒸発量：8 質量%、粘度指数：130)
- 2) 潤滑油基油：溶剤精製鉱油(100℃動粘度：5.3 mm²/s、硫黄含有量：0.35 質量%、粘度指数：103)
- 3) 炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート(全塩基価：166 mgKOH/g、カルシウム含有量：5.8 質量%、硫黄含有量：0.4 質量%、硫酸灰分量 19.7 質量%、(A-1)3-アルキルサリシレート 53 mol%、(A-2)3,5-ジアルキルサリシレート 8 mol%、モノアルキルサリシレート合計 91 mol%、アルキル基：C14～18 第2級アルキル基)
- 4) ホウ酸カルシウム含有過塩基性カルシウムサリシレート(全塩基価：190 mgKOH/g、カルシウム含有量：6.8 質量%、ホウ素含有量：2.7 質量%、硫黄含有量：0.3 質量%、(A-1)3-アルキルサリシレート 53 mol%、(A-2)3,5-ジアルキルサリシレート 8 mol%、モノアルキルサリシレート合計 91 mol%、アルキル基：C14～18 第2級アルキル基)
- 5) 炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムスルホネート(全塩基価：300 mgKOH/g、カルシウム含有量：12 質量%、硫黄含有量：3.8 質量%、硫酸灰分量 42.5 質量%)
- 6) 炭酸カルシウム含有過塩基性カルシウムフェネート(全塩基価：250 mgKOH/g、カルシウム含有量：5.25 質量%、硫黄含有量：2.5 質量%、硫酸灰分量 31.5 質量%)
- 7) ポリブテニルコハク酸イミド(ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量 1500、窒素含有量 1.3 質量%)
- 8) ポリブテニルコハク酸イミドのホウ素化合物(ビスタイプ、ポリブテニル基の数平均分子量 1300、窒素含有量 1.6 質量%、ホウ素含有量 0.5 質量%)
- 9) ジ(1,3-ジメチルブチル)ジチオリン酸亜鉛(亜鉛含有量：7.8 質量%、リン含有量 7.2 質量%、硫黄含有量 14.0 質量%)
- 10) アルキルリン酸亜鉛(亜鉛含有量：6.7 質量%、リン含有量 6.0 質量%)
- 11) フェノール系酸化防止剤、アミン系酸化防止剤、粘度指数向上剤及び流動点降下剤からなる添加剤

【0037】

【表 1】

実施例												比較例			
	1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4				
基油	100	100	100	100	100	100	100	100	100	43	100				
潤滑油基油 1) (質量%)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
潤滑油基油 2) (質量%)	3.5	3.5	—	—	—	1.2	6.0	3.5	3.5	—	1.2				
Ca サリシレート 3)	—	—	3.0	—	—	—	—	—	—	—	—				
ホウ酸 Ca サリシレート 4)	—	—	—	1.7	—	—	—	—	—	—	—				
Ca スルホネート 5)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
Ca フェネート 6)	—	—	—	—	3.8	—	—	—	—	1.9	—				
Ca 濃度 (質量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.70	0.35	0.20	0.20	0.10	0.07				
S 濃度 (質量%)	0.014	0.014	0.009	0.065	0.095	0.005	0.024	0.014	0.014	0.048	0.005				
アセトヒン酸(ナトリウム) 7) N 量(質量%)	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.05	0.07	0.05	0.05	0.05				
アセトヒン酸(ナトリウム) 8) B 量(質量%)	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.00	0.02	0.08	0.06				
の酸素化合物 9) S 量(質量%)	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.020	0.000	0.007	0.025	0.020				
アセトヒン酸 10) P 量(質量%)	0.11	0.00	0.11	0.11	0.11	0.07	0.11	0.11	0.11	0.07	0.07				
アセトヒン酸 11) S 量(質量%)	0.23	0.00	0.23	0.23	0.23	0.15	0.23	0.23	0.23	0.15	0.15				
アセトヒン酸 12) P 量(質量%)	—	0.11	—	—	—	—	—	—	—	—	—				
その他添加剤 13) (質量%)	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	3.8	4.0	3.8	4.3	3.8				
全硫黄量(S) (質量%)	0.29	0.06	0.29	0.34	0.37	0.21	0.30	0.29	0.29	0.43	0.21				
全リン量(P) (質量%)	0.11	0.11	0.11	0.11	0.11	0.07	0.11	0.11	0.11	0.07	0.07				
全ホウ素量(B) (質量%)	0.02	0.02	0.10	0.02	0.02	0.02	0.02	0.00	0.007	0.03	0.02				
全アルカリ金属・アルカリ土類金属(M) (質量%)	0.20	0.20	0.20	0.20	0.20	0.07	0.35	0.20	0.20	0.10	0.07				
硫酸灰分 (質量%)	1.0	1.0	1.2	1.0	1.0	0.5	1.5	0.9	1.0	0.6	0.5				
M/P 比 (原子比)	1.46	1.46	1.46	1.46	1.43	0.75	2.50	1.46	1.43	1.07	0.75				
B/M 比 (原子比)	0.36	0.36	1.83	0.36	0.37	1.06	0.21	0.00	0.13	0.93	1.06				
S/M 比 (原子比)	1.80	0.39	1.76	2.10	2.34	3.71	1.08	1.80	1.80	5.44	3.71				
試験中の DPF 閉塞回数(再生回数)	2	2	2	2	3	2	5	3	3	2	2				
試験後(再生後の) DPF 差圧(kPa)	0.8	0.5	0.9	1.5	1.7	0.8	1.5	8.2	6.2	4.3	3.4				
使用デューゼ燃料の硫黄含有量(質量%)	0.0004														
	0.0004														

【0038】

表1から明らかなとおり、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を用いた場合の実施例1～7の潤滑油組成物は、再生処理後のDPFの差圧が小さく、DPFに堆積する固着成分の生成量が少ないと判断される。

硫酸灰分が0.8～1.2質量%である実施例1～5、比較例1～3の潤滑油組成物は、再生処理直後の差圧は小さく、特にサリシレート系清浄剤を使用した場合に顕著な効果が得られることがわかる。またB/M比又はS/M比が本発明の規定を充足していない比較例1～3の潤滑油組成物では、再生処理直後の差圧が高くなり、固着成分が蓄積し易いことがわかる。

硫酸灰分が0.4～0.8質量%である実施例6及び比較例4の潤滑油組成物では、硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を用いた実施例6で再生直後の差圧が小さくなったが、硫黄分45質量ppmのディーゼル燃料を用いた比較例4では再生直後の差圧が高くなり、固着成分が蓄積し易いことがわかる。

硫酸灰分が1.2～2質量%である実施例7の潤滑油組成物では、再生処理回数は増えるが、再生処理後のDPFの差圧は低く、本発明に規定する特定の物性を満たせば組成物中の硫酸灰分が、DPFの固着成分の生成に与える影響は小さいものと判断できる。

なお、これらの実施例では、硫酸灰分が1質量%程度あるいはそれ以上(実施例1～5、7)であっても、硫酸灰分が0.5質量%まで半減された実施例6と比べて全く遜色のない結果が得られていることがわかる。また、組成物のホウ素含有量は0.04質量%未満であっても十分な性能を発揮できることが示唆され、実施例3のように、全ホウ素量が0.1質量%となった場合でもその効果があまり変わらないことから、低ホウ素量の組成物とすることができ、ホウ素による硫酸灰分の増加を抑制するとともに、コスト的に有利な組成物を得ることができる。

従って、本発明のディーゼルエンジン用潤滑油組成物は、硫黄分の極めて少ないディーゼル燃料との相乗効果により再生式DPFへの固着成分の蓄積を抑制することができ、当該DPFの閉塞による寿命を格段に延長することができると考えられる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 再生式DPFの内壁に固着し易い成分の蓄積を抑制することで該DPFの寿命を延長できる、再生式DPFを備えたディーゼルエンジン用潤滑油組成物、再生式DPFの寿命が延長された再生式DPFを備えたディーゼルエンジンシステム及び該システムにおける再生式DPFへの固着成分蓄積抑制方法を提供すること。

【解決手段】 本発明のディーゼルエンジン用の潤滑油組成物は、再生式DPFを備え、且つ燃料として硫黄分10質量ppm以下のディーゼル燃料を使用するディーゼルエンジン用であり、潤滑油基油に、(A)金属系清浄剤、(B)無灰分散剤及び(C)リン系摩耗防止剤を含む添加剤を配合し、且つ硫酸灰分0.4～2質量%、全リン量に対する(A)成分起因の金属量の原子比(M/P比)0.2～3、(A)成分起因の金属量に対する全ホウ素量の原子比(B/M比)0.2～2、(A)成分起因の金属量に対する全硫黄量の原子比(S/M比)0～4の要件の全てを満たす物性を有することを特徴とする。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 4 - 0 8 1 1 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日	2 0 0 2 年 6 月 2 8 日
[変更理由]	名称変更
住 所	東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号
氏 名	新日本石油株式会社

特願 2 0 0 4 - 0 8 1 1 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [5 9 0 0 0 0 4 5 5]

1. 変更年月日 1 9 9 5 年 1 1 月 2 日

[変更理由] 住所変更

住 所 東京都港区虎ノ門四丁目 3 番 9 号
氏 名 財団法人石油産業活性化センター